

# UV-POWER LED ALKALMAZÁSA HETEROGÉN FOTOKATALÍZIS SORÁN - REAKTORTERVEZÉS, ÉPÍTÉS ÉS TESZTELÉS

**Náfrádi Máté<sup>a</sup>, Hlogyik Tamás<sup>a</sup>, Alapi Tünde<sup>a</sup>**

*<sup>a</sup>Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szegedi Tudományegyetem, 6720 Szeged, Dóm tér 7.*

## **Összefoglaló**

Számos kedvező tulajdonságuk és az elmúlt évek intenzív fejlesztéseinek köszönhetően a LED fényforrások jó alternatívát nyújthatnak a hagyományos, UV tartományban sugárzó higanygőzlámpák kiváltására is. Munkánk során UV-LED fényforrásokon alapuló fotoreaktort terveztünk, építettünk és teszteltünk. A 12 darab 367 nm-en sugárzó 2 W teljesítményű High Power UV LED fényforrásokkal felszerelt fotoreaktort egy 15 W teljesítményű, 300-400 nm tartományban sugárzó higanygőzlámpával felszerelt fényforrással működő fotoreaktorról hasonlítottuk össze szerves szennyezők heterogén fotokatalízise során.

A fényforrások foton fluxusának meghatározása vas-oxalát aktinometriával történt. A LED-ekkel felszerelt reaktor esetén vizsgáltuk a betáplált elektromos teljesítmény függvényében a kibocsátott foton fluxust. Kumarin segítségével meghatároztuk a hidroxilgyök képződési sebességének a foton fluxustól való függését állandó  $\text{TiO}_2$  fotokatalizátor koncentráció mellett. A kapott eredményeket összehasonlítottuk a 300-400 nm tartományban sugárzó higanygőzlámpa alkalmazása során kapott eredményekkel. A LED fényforrásokkal működő fotoreaktor esetén közel azonos elektromos teljesítmény mellett mind a kumarin átalakulási sebessége, mind a hidroxilgyökkel való reakcióban képződő umbelliferon képződési sebessége jelentősen meghaladta a higanygőzlámpa alkalmazása során mért értékeket. Ugyanakkor a látszólagos kvantumhasznosítási tényezőket összevetve a két fényforrás alkalmazása közti különbség nem volt számottevő.

## **Bevezetés**

Napjaink egy jelentős környezeti és egészségügyi problémája a vizek emberi tevékenység következtében való elszennyezése. A szennyvizekbe kerülő, és innen a környezetbe kijutó szerves szennyezők (pl. gyógyszerhatóanyagok, peszticidek) teljes mértékű eltávolítása hagyományos víztisztítási eljárásokkal jelenleg nem megoldott. A biológiai víztisztítás mellett, kiegészítő eljárásként megoldást jelenthetnek a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások alkalmazása utókezelésként. Ezek során nagy reaktivitású gyökök képzésén keresztül történik a szennyezők átalakítása, melyhez gyakran UV fény szükséges (pl. homogén és heterogén fotokatalízis,  $\text{UV/O}_3$ ,  $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{UV/ClO}_2$ ). Az UV fényforrások hagyományosan higanygőzlámpák, de az utóbbi években egyre nagyobb figyelmet kaptak a Light Emitting Diode (LED) fényforrások. Számos előnyös tulajdonságuk (nagyobb

energiahatékonyság, hosszú élettartam, mechanikai tűrőképesség, rugalmas reaktor elrendezés) miatt mind a laboratóriumi kísérletek, mind az ipari alkalmazások során egyre nagyobb figyelem irányul ezen fényforrások alkalmazása felé. Az utóbbi néhány évben, a nagy hatékonyságú UV-A és UV-C Power LED-ek megjelenésével a víztisztításban való használatukra egyre több figyelem irányul [1-3]. Az UV-A tartományban (360-380 nm) sugárzó LED-ek nagy energiahatékonyságuk (~30-50 %) révén különösen jól használhatóak heterogén fotokatalízis során, hiszen a leggyakrabban alkalmazott fotokatalizátorok, mint a  $\text{TiO}_2$  (rutil: 3,0 eV; anatáz: 3,2 eV) és  $\text{ZnO}$  (3,1-3,7 eV) gerjesztésére ezen fényforrások megfelelőek.

Heterogén fotokatalízis során a megfelelő energiájú fotonok elnyelése következtében a félvezetőben töltésszeparáció játszódik le, melynek következtében a vezetési sávba elektronok ( $e_{cb}^-$ ) jutnak, a vegyértéksávban pedig lyukak ( $h_{vb}^+$ ) jönnek létre. A fotogenerált töltések oxidációs és redukciós reakciók, vagy az oldott  $\text{O}_2$ -t tartalmazó vizes szuszpenzióban képződő hidroxilgyökökkel ( $\text{HO}\bullet$ ) való reakciók során a szerves szennyezők átalakulását eredményezik [4-5].

Munkánk célja egy UV Power-LED fényforrásokon alapuló új fotoreaktor tervezése, építése és tesztelése volt, valamint annak összehasonlítása a kisnyomású higanygőzlámpa alkalmazásával. A fotokatalízis során képződő  $\text{HO}\bullet$  vizsgálata céljából kumarint választottunk modellvegyületként, valamint egy szulfonamid antibiotikum hatóanyag, a szulfametoxipridazin (SMP) fotokatalitikus eltávolítását is vizsgáltuk.

### Használt anyagok és analitikai módszerek

A fotonfluxus meghatározása vas-oxalát aktinometriával történt, Hatchard és Parker [6] leírása alapján. Mindkét fényforrás esetén  $1,0 \times 10^{-2}$  M koncentrációjú  $\text{Fe(III)}$ -oxalát oldatokat világítottunk be, a fotokémiai reakció során képződő  $\text{Fe(II)}$  meghatározása 0,20 %-os fenantrolin hozzáadásával történt. A képződő  $\text{Fe(II)}$ -fenantrolin komplexet tartalmazó oldat abszorbanciáját 510 nm-en, 0,20 cm-es kvarcküvetében, Agilent 8453 típusú spektrofotométerrel mértük. A reakció során az oldatok átbuborékoltatása 4.5 tisztaságú  $\text{N}_2$ -el történt.

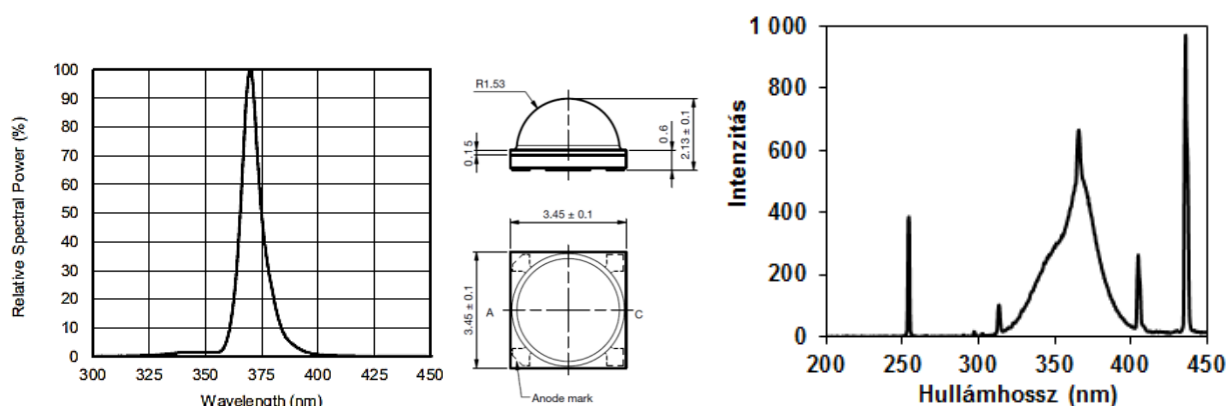
A fotokatalitikus reakciók során kumarin  $1,0 \times 10^{-4}$  M koncentrációjú oldatait használtuk. A fotokatalizátor töménysége minden esetben  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$  volt, fotokatalizátorunk a kereskedelmi forgalomban kapható  $\text{TiO}_2$  Aeroxid P25 volt. A szuszpenziókat mérés előtt 30 percig sötétben kevertettük, valamint 10 percig levegővel buborékolattuk át. A reakció indítása a fényforrás bekapcsolásával történt.

Az egyes mintákból a fotokatalizátort centrifugálást (Dragonlab, 15000 RPM) követően szűréssel (FilterBio PVDF-L,  $0,22 \mu\text{m}$  fecskendőszűrő) távolítottuk el. A  $\text{HO}\bullet$  képződési sebességének meghatározása a kumarin átalakulása során képződő erősen fluoreszcens, 7-HO-kumarint képződési sebességének meghatározásával történt. A kumarin koncentrációjának csökkenését

spektrofotometriásan mértük 277 nm-en ( $\varepsilon_{277\text{nm}}=10300 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ), míg a 7-HO-kumarin koncentrációját fluoreszcens spektroszkópiával (Hitachi F-4500) határoztuk meg. A gerjesztő fény hullámhossza 345 nm volt, az emittált fény intenzitását 455 nm-en mértük. A kezdeti reakciósebességeket ( $r_0$ ) minden esetben a kinetikai görbék kezdeti, lineáris szakaszára (~20 % átalakulásig), illetve 7-HO-kumarin esetén a képződés kezdeti szakaszára illesztett egyenesek meredekségéből számoltuk.

## Fotoreaktorok

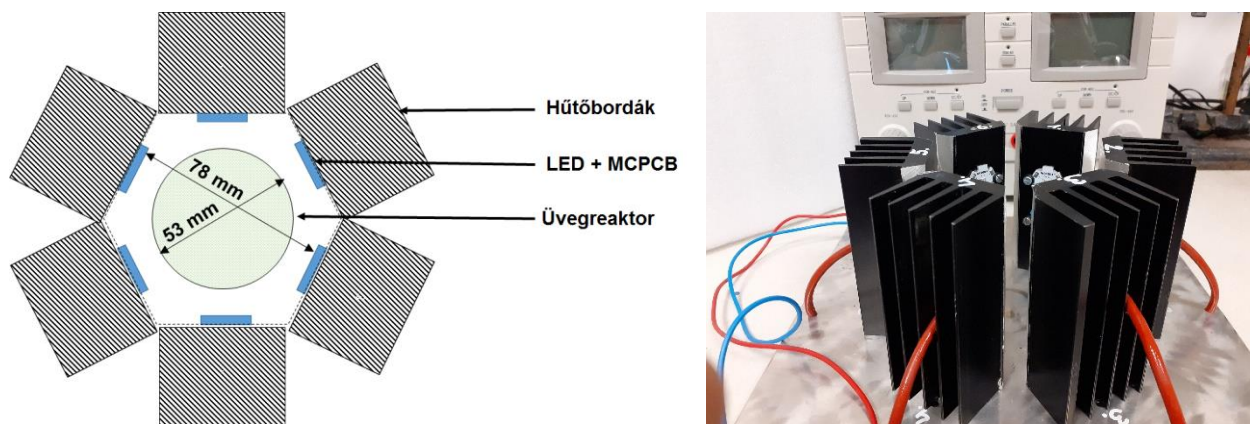
A 367 nm-en sugárzó InGaN félvezető alapú High Power UV-LED-ek (VLMU3510-365-130 gyártó: Vishay, forgalmazó: Distrelec Hungary) nyitófeszültsége 4.0 V. Az egyes LED-ek 500 mA közepes áramerősség, azaz 2000 mW elektromos teljesítmény mellett 690 mW optikai teljesítménnyel rendelkeznek. A jelentős melegedés és az optimális működési hőmérséklet biztosítása miatt a hűtésről is gondoskodnunk kellett. Ehhez a power LED-eknél általánosan használt csillag alakú fém nyomtatott áramköröket (Meodex), valamint 0,70 K W<sup>-1</sup> –os alumínium hűtőbordákat használtunk. A LED-ek elektromos áramfelvételének pontos szabályozása egy AX-3005DBL-3 (5,0 A / 30,0 V) áramgenerátoros laboratóriumi tápegységgel történt.



**1. ábra.** Az alkalmazott UV-LED fényforrások emissziós spektruma, valamint sematikus rajza (A) [7] és az alkalmazott higanygőzlámpa emissziós spektruma (B)

A LED-eket a hivatalos adatlapban megadott szabvány szerint, a fém nyomtatott áramkörökre (MCPCB) forrasztottuk. A LED-ek ezután a hat egyforma hűtőbordára lettek felerősítve, hűtőbordánként 2 db LED, vagyis a fotoreaktorba összesen 12 darab UV-LED került beépítésre. A megfelelő hővezetés miatt hővezető pasztát alkalmaztunk a LED-ek hűtőbordára való rögzítése során. A LED-ek bekötése párhuzamosan történt, kettesével, így az műszaki adatlap alapján számolt általános elektromos paraméterek a következők: 8,0 V nyitófeszültség és 3,0 A áramerősség. A hat darab hűtőbordát a rájuk erősített 12 db LED fényforrással szimmetrikusan helyeztük el az üvegreaktor körül.

A hűtőbordák egy alumínium-aljzatra erősíthetőek, a LED és az üvegreaktor külső fala közti távolság 1,25 cm és 4,25 cm között változtatható.



**2. ábra.** Az UV-LED-ek és hűtőbordák elrendezése, és annak fényképe

Az alkalmazott reaktor 200 cm<sup>3</sup>-s térfogatú, 53 mm átmérőjű és 230 mm magasságú henger alakú üvegreaktor volt, melynek alját teljes mértékben befedte egy P2 porozitású üvegszűrő. A mérés jellegétől függően N<sub>2</sub>-el (99.995 %) vagy szintetikus levegővel való átbuborékoltatás történt, mely biztosította a szuszpenzió egyenletes keverését is.

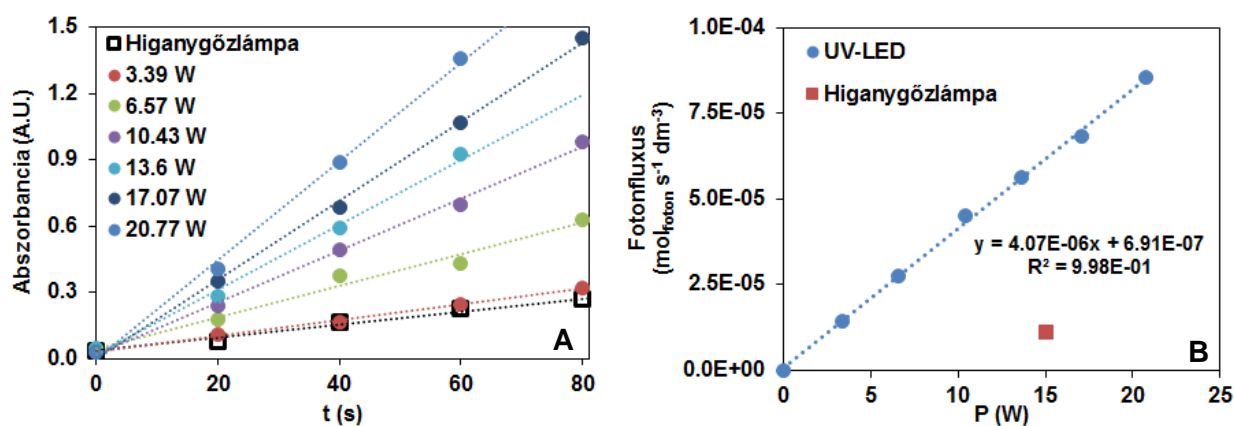
A LED fényforrásokkal végzett mérésekhez referenciaként egy 15 W elektromos teljesítményű, 300-400 nm között emittáló higanygőzlámpát (GCL303T5/UVA, LightTech) használtunk. A fényforrás geometriai paraméterei a következők voltak: 307mm hosszúság és 20.5 mm átmérő. A reaktor a LED fényforrásokkal használthoz hasonló felépítésű, 500 cm<sup>3</sup> térfogú üvegreaktor, átmérője 53 mm, magassága 300 mm.

### A fotonfluxus függése az elektromos teljesítménytől

Mindkét fényforrás esetén a fotonfluxus meghatározása vas-oxalát aktinometriával történt. A képződő vas(III)-ionok fenantrolinnal képzett komplexének 510 nm-en mért elnyelését ábrázolva a besugárzási idő függvényében a kapott meredekségből számolható a fényforrás által kibocsájtott fotonok száma. A higanygőzlámpa fotonfluxusa  $5,57 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{photon}} \text{ s}^{-1}$ , illetve figyelembe véve a kezelt oldat térfogatát  $1,11 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{photon}} \text{ s}^{-1} \text{ dm}^{-3}$  volt.

A LED-ek esetén azok felvett elektromos teljesítményét az áramerősség változtatásával szabályoztuk a 3,37-20,77 W tartományban. Az UV-LED fényforrások fotonfluxusa lineárisan változott az elektromos teljesítménnyel (**3. ábra**). A higanygőzlámpával összehasonlítva a kapott adatokat, a LED fényforrások azonos elektromos teljesítmény mellett jelentősen több fotont bocsátanak ki, vagyis üzemeltetésük valóban jelentősen gazdaságosabb. Ehhez még hozzájárul az az előnyös tulajdonságuk

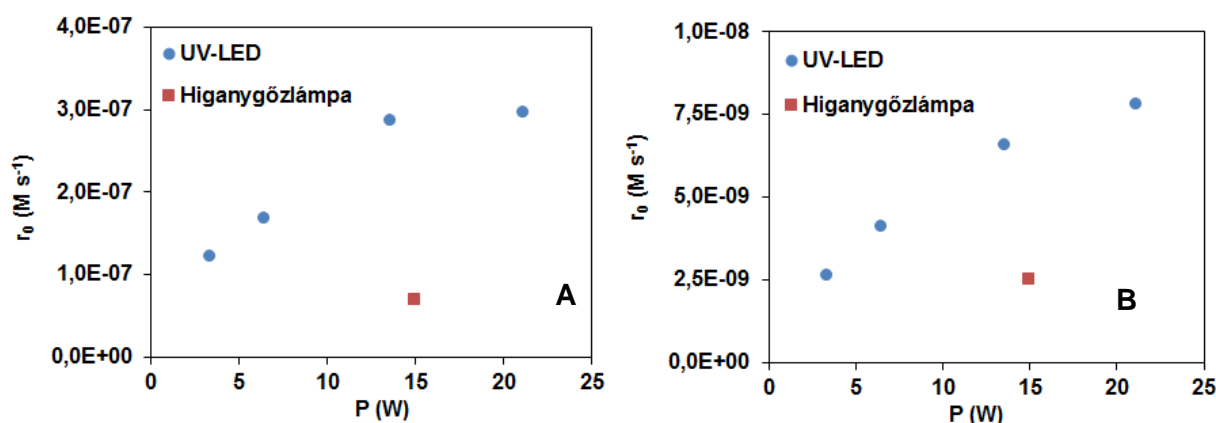
is, hogy a LED-eknek nincs szükségük bemelegedési időre és megfelelő körülmények között jelentősen hosszabb az élettartamuk is (10-20.000 óra).



**3. ábra.** Az 510 nm-en mért abszorbancia értékek változása az idő függvényében (A), illetve a kiszámított fotonfluxus az elektromos teljesítmény függvényében, összehasonlítva a 15 W-os higanygőzlámpával (B)

#### A HO• képződés sebessége és a látszólagos kvantumhasznosítási tényező

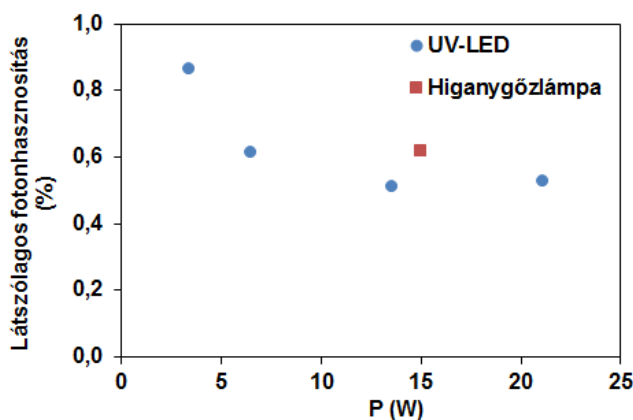
Heterogén fotokatalízis során a HO• képződési sebessége meghatározható az egyes szerves anyagok átalakulása szempontjából. Kumarin átalakulása során annak HO•-el való reakciója - egyéb termékek mellett - erősen fluoreszcens 7-HO-kumarin képződésével jár. Így a 7-HO-kumarin képződési sebessége arányos a HO• képződési sebességével [8]. Méréseink során  $1,0 \times 10^{-4}$  M kumarin koncentrációt és  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$  TiO<sub>2</sub> töménységet használtunk.



**4. ábra.** A kumarin átalakulási sebessége (A), valamint a 7-HO-Kumarin képződési sebessége (B) a LED által felvett elektromos teljesítmény függvényében

A felvett elektromos teljesítmény függvényében mind a kumarin átalakulási sebessége, valamint a 7-HO-kumarin képződési sebessége is kezdetben lineárisan nőtt, majd telítésbe ment át. Azonos

elektromos teljesítmény mellett a 7-HO-kumarin képződési sebessége jelentősen meghaladja a higanygőzlámpa esetén mért értéket, hasonlóan a fotonfluxushoz.



**5. ábra.** A látszólagos fotonhasznosítás UV-LED és higanygőzlámpák használata során

Az aktinometriás mérések eredményeit felhasználva kiszámoltuk a kumarin átalakulására vonatkozó látszólagos kvantumhasznosítási tényező értékét. A kapott értékek a fotonfluxus növelésével kezdetben intenzíven csökkentek, majd állandó értéket vettek fel. (**5. ábra**). A higanygőzlámpa esetén, azonos elektromos teljesítmény mellett mért érték nem tért el számottevően az UV-LED-ek alkalmazása során mért értéktől.

## Összefoglalás

Munkánk során terveztünk, és megépítettünk egy UV-LED fényforrásokon alapuló fotoreaktort. A fényforrások fotonfluxusát vas-oxalát aktinometriával mértük, a LED-ek által felvett áram mennyiségével lineárisan nő, és jelentősen meghaladja egy hasonló teljesítményű higanygőzlámpa hatékonyságát. A reaktort heterogén fotokatalízis során alkalmazva jobb teljesítményt tapasztaltunk az UV-LED-eket alkalmazva, jelentősen nagyobb mértékű HO• képződést mértünk.

## Irodalomjegyzék

- [1] C. Casado, R. Timmers, A. Sergejevs, C.T. Clarke, D.W.E. Allsopp, C.R. Bowen, R. van Grieken, J. Marugán; *Chemical Engineering Journal*, **2017** (327) 1043–1055.
- [2] Khademalrasool, M. Farbod, M.D. Talebzadeh; *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, **2016** (1) 382–387.
- [3] M.R. Eskandarian, H. Choi, M. Fazli, M.H. Rasoulifard; *Chemical Engineering Journal*, **2016** (300) 414–422.
- [4] N. Jallouli, L.M. Pastrana-Martínez, A.R. Ribeiro, N.F.F. Moreira, J.L. Faria, O. Hentati, A.M.T. Silva, M. Ksibi; *Chemical Engineering Journal*, **2018** (334) 976–984.
- [5] G. Heydari, J. Hollman, G. Achari. C.H. Langford; *Water*, **2019** (11), 621
- [6] C. G. Hatchard, C. A. Parker, *Proceedings of the Royal Society A*, **1956** (235) 518-536.
- [7] VLMU3510-365-130 technical datasheet, Vishay Semiconductors, Document Number: 84363
- [8] G. Louit, S. Foley, J. Cabillic, H. Coffigny, F. Taran, A. Valleix, J.P. Renault, S. Pina; *Radiation Physics and Chemistry*, **2005** (72) 119–124.

Alapi Tünde köszöni a Bolyai János kutatói ösztöndíj támogatását. A publikáció az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-20-2-SZTE-409, ÚNKP-20-3 -SZTE-548 és ÚNKP-20-5-SZTE-639 számú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs alaphól finanszírozott szakmai támogatásával készült. A szerzők köszönik az NKFI FK132742 számú OTKA projekt támogatását.